

LAMINATED FILM

Publication number: JP2000233478

Publication date: 2000-08-29

Inventor: SUGITA YUZO; INUI YOJI

Applicant: TOKUYAMA CORP

Classification:

- international: **B29C55/12; B32B7/02; B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40; C08J7/00; C08J7/04; C08K5/05; C08L23/12; C08L29/04; B29C55/12; B29C55/12; B32B7/02; B32B9/00; B32B27/32; B65D65/40; C08J7/00; C08K5/00; C08L23/00; C08L29/00; B29C55/12; (IPC1-7): B32B27/32; B29C55/12; B32B7/02; B32B9/00; B65D65/40; C08J7/00; C08J7/04; C08K5/05; C08L23/12; C08L29/04**

- european:

Application number: JP19990358367 19991217

Priority number(s): JP19990358367 19991217; JP19980359882 19981218

Report a data error here

Abstract of JP2000233478

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable superb appearance and outstanding finish with satisfactory oxygen barrier properties and good dependence upon humidity by laminating a polymeric gas barrier layer on at least one of the faces of a biaxially oriented polypropylene film with the coefficient of heat shrinkage at a specific temperature indicating a specific value or less in any direction. **SOLUTION:** The coefficient of heat shrinkage at 150 deg.C of a base material film in the mechanical axis direction of the film and an orthogonal direction with the former, is 5% or less respectively. A biaxially oriented polypropylene film is used and a polymeric gas barrier layer is laminated on at least one of the faces of this film. The polymeric gas barrier layer is a composite polymer layer which is formed by applying a coating solution of a composition containing a water-soluble polymer, a metallic alkoxide and/or an alkoxide silicate and polycondensating the metallic alkoxide and/or the alkoxide silicate by a sol-gel process and drying/curing the polycondensation product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-233478

(P2000-233478A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	Z
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 7/02		B 3 2 B 7/02	
9/00		9/00	Z
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-358367	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成11年12月17日 (1999. 12. 17)	(72) 発明者	杉田 裕三 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク ヤマ内
(31) 優先権主張番号	特願平10-359882	(72) 発明者	乾 洋治 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク ヤマ内
(32) 優先日	平成10年12月18日 (1998. 12. 18)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性積層フィルムにおいて、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの使用による、外観・仕上がり不良、この不良に伴う酸素バリア性の低下、製袋時の熱融着によるシワの発生によるガスバリア性の低下を全て解消すること。

【解決手段】 フィルムの機械軸方向およびそれと直交する方向における、150℃の熱収縮率がいずれも5%以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルム並びにその少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層からなる積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムの機械軸方向および該機械軸方向と直交する方向における、150℃の熱収縮率がいずれも5%以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルムと、該フィルムの少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層とからなることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 高分子ガスバリア層が、(1) 金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物、(2) 該部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との反応生成物、または(3) 該部分加水分解重縮合物、水溶性高分子および該反応生成物との混合物のいずれか1種からなる請求項1に記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下、OPPフィルムともいう）を使用した新規な積層フィルムに関するものである。さらに詳しくは、酸素、水蒸気、窒素等のガスに対するバリア性（ガス不透過性）に優れ、かつ良好な外観を有し、食品等の包装に使用するガスバリア性フィルムとして有用な積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 OPPフィルムは、良好な加工適性、優れた機械強度、透明性、防湿性、製袋性等の二次加工性などに優れた性質を有しているため、包装用フィルムとして広く使用されている。

【0003】 ところが、上記OPPフィルムは、ガスバリア性のうち、特に、酸素ガスに対するバリア性が低く、上記包装用途において、これらの性質が要求される場合、例えば、食品包装用途、とりわけ、レトルト食品包装用途においては、使用上の問題があった。

【0004】 そのため、OPPフィルムに酸素等のガスバリア性の機能を付与する目的で、OPPフィルム表面に塩化ビニリデン系樹脂やポリビニルアルコール系樹脂等の水溶性高分子よりなる高分子ガスバリア層を積層することが行われている。

【0005】 また、より高度なガスバリア性を付与するため、特開平4-345841号公報、特開平8-99390号公報、特開平9-278968号公報、特開平9-291251号公報等には、金属アルコキシドをゾルゲル法により重縮合して得られる無機ポリマーとポリビニルアルコール系樹脂とよりなる組成物を熱硬化することによって縮合させて形成した複合ポリマー層よりなる高分子ガスバリア層を熱可塑性樹脂フィルムに積層して構成された積層フィルムが開示されている。

【0006】 しかしながら、上記高分子ガスバリア層をOPPフィルムに積層して得られる積層フィルムは、これを熱融着して製袋しようとした場合、融着面にシワが

発生し、包装袋としてのガスバリア性が低下するという問題を有している。

【0007】 また、OPPフィルム表面に高分子ガスバリア層として前記複合ポリマー層を形成する場合、熱処理時に該フィルムが収縮、カール等を起こし、硬化膜である複合ポリマー層が損傷し、得られる積層フィルムのガスバリア性が低下したり、外観不良等が発生するといった問題点も有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、OPPフィルムに高分子ガスバリア層を積層した積層フィルムにおいて、OPPフィルムを基材として使用することによる外観・仕上がり不良の問題、該不良による酸素バリア性の低下の問題、さらには、製袋時の熱融着によるシワの発生による包装袋としてのガスバリア性が低下する問題を全て解消した、優れた特性を有する積層フィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねてきた。その結果、熱収縮率を特定の範囲に限定したOPPフィルムを基材として使用し、この基材に高分子ガスバリア層を積層することにより、上記課題が全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】 すなわち、本発明は、フィルムの機械軸（MD）方向および該機械軸方向と直交する（TD）方向における、150℃の熱収縮率がいずれも5%以下である二軸延伸ポリプロピレンフィルムと、該フィルムの少なくとも片面上に積層された高分子ガスバリア層とからなることを特徴とする積層フィルムである。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明において、基材フィルムとして使用されるOPPフィルムは、二軸延伸によりポリプロピレン分子が配向した構造をなしているため、優れた機械的強度を有するとともに、特に水蒸気に対するガスバリア性に優れ、これに積層される高分子ガスバリア層との組合せによって、高レベルの総合的なガスバリア性を示すことが可能となる。

【0012】 本発明において重要な要件は、上記基材フィルムとして使用されるOPPフィルムとして、150℃における、MDおよびTD方向の熱収縮率（以下、単に熱収縮率ともいう）がいずれも5%以下であるものを用いることにある。

【0013】 上記熱収縮率が5%より大きくなると、高分子ガスバリア層として後記の複合ポリマー層を形成する際の加熱において、熱収縮によるカールの程度が増加し、得られるフィルムの外観不良や、ガスバリア性の低下が生じるので好ましくない。また、熱融着時にシワの発生が起りやすく、得られる包装袋のガスバリア性の低下を招くようになるので好ましくない。

【0014】また、上記OPPフィルムの熱収縮率は、積層フィルムの外観やバリア性を勘案すると、MD、TD両方向とも4%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。

【0015】本発明におけるOPPフィルムの熱収縮率は、後記の実施例にも示したように、JIS C2318に記載されている方法に準じて、150℃におけるMDおよびTD方向の熱収縮率を測定した値である。

【0016】なお、前記引用公報には、高分子ガスバリア層を積層する基材フィルムとしてポリプロピレンフィルムを使用することは示されているが、OPPフィルムを使用した積層フィルムにおいて、前記したような種々の課題が発生することについては、何ら記載されていない。すなわち、従来、本発明が解決した課題すら知られていず、したがってその解決手段は、本発明者らによって初めて提案されたものである。

【0017】本発明において、OPPフィルムを構成するポリプロピレン樹脂としては、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、プロピレン単独重合体、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等のプロピレン以外の α -オレフィンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体、さらにこれら重合体の混合物が挙げられる。

【0018】上記ポリプロピレン樹脂の中で、前記OPPフィルムの好適な熱収縮率、融点等を達成することを勘案すると、プロピレン以外の α -オレフィンの共重合割合が、2モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。さらに好ましいポリプロピレン樹脂は、プロピレン単独重合体である。

【0019】また、上記ポリプロピレン樹脂は、結晶性を示す ^{13}C -NMRによるアイソタクチックペンタッド分率が、0.950~0.995であることが好ましく、0.970~0.990である高結晶のポリプロピレン樹脂（以下、高結晶性PP樹脂ともいう）を使用することがより好ましい。

【0020】上記ペンタッド分率が0.950より小さい場合は、OPPフィルムの融点が低下し、熱収縮率が高くなったり、防湿性が低下する等の問題が起りやすくなる。また、0.995より大きい場合はOPPフィルム製造時の延伸加工性が低下する。

【0021】なお、上記アイソタクチックペンタッド分率は、エー・ザンベリ(A.Zambelli)らによってマクロモレキュールズ(Macromolecules), 13, 267(1980)に発表された ^{13}C -NMRスペクトルのピーク帰属に基づいて定量されたプロピレンユニット5個が連続して等しい立体配置をとる分率である。

【0022】上記ポリプロピレン樹脂は、公知の製造方法により得ることができる。例えば、TiCl₄、担持型TiCl₄、メタロセン系触媒等の公知のポリプロピレン用重合触媒を用いて、上記した単体を重合する方

法が挙げられる。また、重合後、必要に応じて、過酸化物などによる分解を行ってもよい。

【0023】上記ポリプロピレン樹脂のDSCにおけるピークトップの測定値（融点）は、フィルムの耐熱性を勘案すると、155~165℃が好ましく、160~165℃がより好ましい。このような融点を有するポリプロピレン樹脂を用いることにより、前記したOPPフィルムの好ましい融点を容易に達成することができる。

【0024】また、上記ポリプロピレン樹脂の230℃におけるメルトフローレート（以下、MFRという）は、OPPフィルム製造時の押出性や延伸加工性を勘案すると、1~10g/10minが好ましく、3~6g/10minがより好ましい。

【0025】本発明において、上記ポリプロピレン樹脂には、本発明の効果を阻害しない程度で他の樹脂を混合することができる。混合する樹脂としては、特に制限されないが、例えばポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂；ポリオレフィン系ワックス；ポリオレフィン系エラストマー；石油樹脂やテルペン樹脂等の炭化水素系樹脂；エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル酸モノマーとの共重合体；またはこれらの重合体よりなる2種以上の混合物を挙げることができる。

【0026】さらに、上記ポリプロピレン樹脂には、必要に応じ本発明の効果を阻害しない範囲で、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤、滑り性付与およびアンチブロッキング性付与を目的とした界面活性剤等の公知の添加剤を配合してもよい。

【0027】本発明において使用されるOPPフィルムは、前記した熱収縮率を有していれば、他の特性は特に制限されるものではなく、目的に応じて、フィルムを構成する原料樹脂の種類、製造条件等によって発現される、機械的性質、防湿性、積層フィルムの二次加工性等が優れたものを適宜選択して使用すればよい。

【0028】例えば、フィルムの耐熱性や防湿性を勘案すると、OPPフィルムの示差走査熱測定（以下、DSCという）によるピークトップの測定値（以下、OPPフィルムの融点ともいう）が、160~180℃であるものが好ましく、165~180℃であるものがより好ましい。

【0029】上記OPPフィルムの融点が160℃より低い場合は、熱収縮率が大きくなるので、前記熱収縮率を達成するためには防湿性が低下する傾向にある。一方、180℃より高いものは、OPPフィルムの製造が困難となる傾向にある。

【0030】また、上記OPPフィルムは、包装用途、特にガスバリアフィルムとして好適に使用されることを勘案すると透明であることが好ましい。具体的には、ヘイズ値が15%以下であることが好ましく、10%以下

であることがより好ましい。

【0031】本発明において、OPPフィルムの厚みは、特に制限されないが、好ましくは5～100 μ mの範囲で適宜選択される。

【0032】また、上記OPPフィルムは、単層フィルムでも多層フィルムでもよい。たとえば、プロピレン単独重合体を主成分とした単層フィルム、プロピレン単独重合体を主成分とした層と、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体を主成分とした層との多層フィルム等が挙げられる。

【0033】上記多層フィルムの場合、熱収縮率等を勘案すると、プロピレン単独重合体を主成分とした層の厚みが、全層厚みの70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

【0034】本発明に使用される前記熱収縮率を有するOPPフィルムは、前記したポリプロピレン樹脂を用い、以下に示すように、テンター逐次二軸延伸法、テンター同時二軸延伸法等による二軸延伸法における延伸加工条件、熱弛緩処理等の後処理の条件を適宜選択することにより好適に製造することができる。

【0035】例えば、延伸倍率は、テンター逐次二軸延伸法の場合、MD方向に3～5.5倍、TD方向に7～11倍に延伸することが好適である。延伸倍率が、MD方向で3倍、TD方向で7倍より小さいとフィルムの機械強度（引張弾性率等）が低下するために好ましくなく、MD方向で5.5倍、TD方向で11倍より大きいと熱収縮率が大きくなるために好ましくない。

【0036】また、テンター同時二軸延伸の場合の延伸倍率は、MD方向、TD方向ともに4～8倍であることが好ましい。延伸倍率が4倍より小さいとフィルムの機械強度が低下するために好ましくなく、8倍より大きいと熱収縮率が大きくなるために好ましくない。

【0037】上記延伸加工条件としては、上記結晶性ポリプロピレン系樹脂の配向を比較的抑制する温度条件を採用することが重要であり、一般的には、延伸温度を比較的高温に設定して行われる。

【0038】例えば、延伸温度は、製膜機械の特性によって多少異なるが、例えば、テンター逐次二軸延伸法の場合、MD延伸は通常ロール延伸により行われ、ロール延伸時の未延伸シートの加熱温度は、130～160 $^{\circ}$ Cが好ましく、140～155 $^{\circ}$ Cがより好ましい。上記MD延伸時の未延伸シートの加熱温度が130 $^{\circ}$ Cより低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好ましくなく、160 $^{\circ}$ Cより高い場合は、MDシートがロール粘着するために好ましくない。

【0039】また、テンター逐次二軸延伸法におけるTD延伸は、通常テンター内で行われ、テンター延伸時の加熱温度は、145～165 $^{\circ}$ Cが好ましく、150～160 $^{\circ}$ Cがより好ましい。上記TD延伸時の加熱温度が145 $^{\circ}$ Cより低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好

ましくなく、165 $^{\circ}$ Cより高い場合はフィルムの白化が起こるために好ましくない。

【0040】一方、テンター同時二軸延伸の場合、延伸時の加熱温度は、145～165 $^{\circ}$ Cが好ましく、150～160 $^{\circ}$ Cがより好ましい。上記延伸時の加熱温度が145 $^{\circ}$ Cより低い場合は、熱収縮率が大きくなるために好ましくなく、165 $^{\circ}$ Cより高い場合はフィルムの白化が起こるために好ましくない。

【0041】上記延伸加工後、熱弛緩処理として、160～180 $^{\circ}$ Cの雰囲気温度内で数秒～数十秒程度、MD方向、TD方向とも1～8%程度熱処理を施すことが、OPPフィルムの熱収縮率を所定の範囲まで低減させるために好ましい。

【0042】前記高結晶性PP系樹脂をフィルム原料として使用する場合、上記熱弛緩処理として、MD方向の処理は特に必要としない場合もあり、その場合、TD方向について上記熱弛緩処理を行うことによって前記熱収縮率を達成することができる。また、このような熱弛緩処理は、TD延伸処理後にライン内で行ってもよい。

【0043】本発明の積層フィルムにおいて、前記OPPフィルムに積層される高分子ガスバリア層は、公知のものが特に制限なく使用できる。例えば、水溶性高分子層、水溶性高分子並びに金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドをゾルーゲル法により重縮合して得られる酸化物ポリマーよりなり、必要に応じて、該水溶性高分子と酸化物ポリマーとを縮合させてなる複合ポリマー層等が挙げられる。

【0044】そのうち、上記複合ポリマー層が、水溶性高分子単独よりなる層に比べて、ガスバリア性が優れ、ガスバリア性の湿度依存性が小さく、しかも、塩素系の水溶性高分子に対して焼却性、廃棄性に優れるため、本発明において好適に使用することができる。

【0045】上記複合ポリマー層としては、（1）金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物、（2）該部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との反応生成物、または（3）該部分加水分解重縮合物、水溶性高分子および該反応生成物との混合物のいずれか1種からなるものが好ましい。

【0046】上記水溶性高分子は、常温で水に完全に溶解もしくは微分散可能な高分子であり、具体的に例示すると、ポリビニルアルコールおよびその誘導体；一酸化炭素-エチレン系共重合体からなるポリketonを還元して得たポリアルコール；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリン等のでんぷん類；ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、またはそのエステル、塩類およびこれらの共重合体等のビニル系共重合体；あるいはこれら

の各種重合体のカルボキシル基、シリル基等による官能基変性重合体等が挙げられる。

【0047】これらの水溶性高分子の中で、ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体が好ましく、さらに、けん化度75モル%以上のポリビニルアルコール、全水酸基の40モル%以下がアセタール化されているポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位が60モル%以上であるエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHという）等の共重合ポリビニルアルコールがより好ましい。

【0048】また、上記ポリビニルアルコール系重合体およびその誘導体の重合度は、ガスバリア性や加工性を勘案すると、100~5,000が好ましく、500~3,000がより好ましい。

【0049】一方、複合ポリマー層の形成において使用される前記金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドは、ゾル-ゲル法により重縮合し、酸化金属化合物ポリマーや酸化ケイ素化合物ポリマーのような酸化物ポリマーが形成可能であれば特に制限されない。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン等の酸化ケイ素形成可能なケイ素アルコキシド；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、メチルトリメトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン等の酸化チタン形成可能なチタンアルコキシド；テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、メチルトリメトキシジルコニウム、メチルトリエトキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム等の酸化ジルコニウム形成可能なジルコニウムアルコキシド；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム等の酸化アルミニウム形成可能なアルミニウムアルコキシド；テトラメトキシマグネシウム、テトラエトキシマグネシウム、テトライソプロポキシマグネシウム等の酸化マグネシウム形成可能なマグネシウムアルコキシド；グリシドキシメチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、

(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリブトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するケイ素アルコキシド；アミノメチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、1-アミノエチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエ

キシシラン、N-アミノメチルアミノメチルトリメトキシシラン、N-アミノメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するケイ素アルコキシド；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランまたはその塩酸塩等のビニル基を有するケイ素アルコキシド；およびこれら金属アルコキシドまたはケイ素アルコキシドのアルコキシ基の一部がハロゲン原子で置き換った化合物等の1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

【0050】上記金属アルコキシドおよびケイ素アルコキシドのうち、特に好適なものは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシランである。

【0051】本発明において、複合ポリマー層を形成するための組成物は、上記水溶性高分子と上記金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドとを適宜選択して混合することにより得ることができる。この場合、上記水溶性高分子と上記金属アルコキシドおよび/またはケイ素アルコキシドとの混合割合は、積層フィルムに形成される複合ポリマー中における、水溶性高分子と酸化金属化合物ポリマーおよび/または酸化ケイ素化合物ポリマーとの配合割合（水溶性高分子/酸化金属化合物ポリマーおよび/または酸化ケイ素化合物ポリマー wt%/wt%）が、10/90~80/20となるようにその比率を勘案して決定することが良好なガスバリア性を発揮するために好ましい。該複合ポリマー中の上記割合は、ガスバリア性および湿度依存性等を勘案すると、特に、20/80~70/30であることがより好ましい。

【0052】本発明の積層フィルムにおいて、高分子ガスバリア層の厚みは特に制限されないが、積層フィルムのガスバリア性を勘案すると、0.1μm以上、特に0.3μm以上が好ましく、また、経済性、積層フィルムの効果の二次加工性等を勘案すると、10μm以下が好ましく、特に6μm以下が好ましい。

【0053】本発明の積層フィルムを製造する方法において、高分子ガスバリア層の形成方法は特に制限されるものではなく、公知の形成方法が制限なく採用される。

【0054】例えば、前記複合ポリマー層の形成としては、前記特定の熱収縮率を有するOPPフィルムの少なくとも一方の片面に、水溶性高分子および金属アルコキシドおよび／またはケイ素アルコキシドを含む組成物よりなるコート液をコートして、ゾルーゲル法により金属アルコキシドおよび／またはケイ素アルコキシドを重縮合せしめた後、これを乾燥硬化する方法が一般に採用される。

【0055】上記コート液の組成は、乾燥硬化までに、OPPフィルム表面に上記金属アルコキシドおよび／またはケイ素アルコキシドの重縮合物を形成可能なものであれば特に制限されない。例えば、水溶性高分子と金属アルコキシドおよび／またはケイ素アルコキシドとを溶媒に均一に溶解または分散させた液状物よりなる組成や、これに必要に応じて加水分解剤を配合した組成、さらには、金属アルコキシドおよび／またはケイ素アルコキシドを、加水分解剤を必要に応じて添加し、重縮合物である酸化物ポリマーをあらかじめ調製した後、水溶性高分子とともに溶媒に均一に溶解または分散せしめた組成などが挙げられる。

【0056】上記加水分解剤としては、公知のものが特に制限なく使用される。具体的には、塩酸等の無機酸、酢酸等の有機酸、または水酸化ナトリウム、アンモニア、有機アミン化合物等のアルカリ水溶液が挙げられるが、水のみでも加水分解剤としての機能を発揮させることが可能である。

【0057】上記コート液のコート方法としては、高速での薄膜コート可能な、溶液または溶媒分散コーティング法が本発明の実施において好ましく、好適に採用される。これらコーティング法を具体的に例示すると、コート液を、グラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、ダイコート、メタリングバーコート、チャンバードクター併用グラビアコート、カーテンコートによりOPPフィルム表面にコートする方法が好適である。

【0058】上記水溶性高分子を溶解または分散させる溶媒としては、水または水／低級アルコール混合溶媒が好適である。そのうち、接着性および生産性を勘案すると、水／低級アルコール混合溶媒を用いることがより好ましい。

【0059】該低級アルコールとしては、炭素数が1～3のアルコール、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、またはイソプロピルアルコールが好ましい。水／アルコールの混合比率は、重量比で99／1～20／80の範囲から適宜選択される。

【0060】また、上記コート液中には、OPPフィルムへのコート適性を高めるため、コート液の安定性が阻害されない範囲で、他の水溶性有機化合物を添加してもよい。具体的には、溶媒として使用される上記低級アルコール以外に、エチレングリコール、プロピレングリコ

ール等のグリコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン、ワックス類等の多価アルコール類；ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；メチルエチルケトン等のケトン類；水性イソシアネート、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂等の水性アンカーコート剤が挙げられる。

【0061】本発明の積層フィルムの製造方法において、OPPフィルム上にコート液の被膜を乾燥する方法としては、公知の乾燥方法が特に制限なく使用できる。具体的には、熱ロール接触法、熱媒（空気、オイル等）接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等の1種または2種以上が挙げられる。

【0062】これらの中で、フィルム外観等の仕上がりや乾燥効率等を勘案すると、加熱空気接触法や赤外線加熱法が好ましい。

【0063】特に、前記複合ポリマー層の乾燥においては、ガスバリア性の発現や乾燥効率等を勘案すると、基材フィルムの融点未満の温度範囲において、100℃以上の温度を採用することが好ましい。また、上記乾燥温度としては、110℃以上より好ましく、特に120℃以上がさらに好ましい。また、基材フィルムの融点より10℃低い温度以下がより好ましく、特に15℃低い温度以下がさらに好ましい。

【0064】上記乾燥時間は、バリア性や乾燥効率等を勘案すると、5秒～10分であることが好ましく、10秒～5分であることがより好ましい。

【0065】また、上記乾燥の前後に、必要に応じて、紫外線、X線、電子線等の高エネルギー線照射を施してもよく、高エネルギー線照射により重合する成分が配合されている場合において、該高エネルギー線照射を施すことが好適である。

【0066】以上、高分子ガスバリア層が複合ポリマー層である場合について、その形成方法を説明したが、水溶性高分子層の形成方法も、公知の方法によって制限なく実施される。一般には、前記水溶性高分子を前記溶媒に溶解せしめたコート液を調製し、これを前記コート方法に準じてコートする方法が一般的である。

【0067】本発明において、高分子ガスバリア層とOPPフィルムとの接着性をより向上せしめ、得られる積層フィルムのガスバリア性、耐久性をより向上させるために、上記OPPフィルムとして種々の表面処理を施されたものを用いることが好適である。

【0068】好ましい表面処理OPPフィルムとして、具体的に例示すると（a）高分子ガスバリア層が積層される側のOPPフィルムの表面が窒素および／または二酸化炭素の雰囲気下でコロナ放電処理および／またはフレイムプラズマ処理に付されているOPPフィルム、

（b）高分子ガスバリア層が積層される側のOPPフィルムの表面が窒素および／または二酸化炭素の雰囲気下

でコロナ放電処理および／またはフレームプラズマ処理に付されたのち、その表面上に形成されたアンカーコート層を有するOPPフィルム、および(c)高分子ガスバリア層が積層される側のOPPフィルムの表面がその上に酸変性ポリオレフィン、含エチレンポリオレフィンおよび含ブテン-1ポリオレフィンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリオレフィンからなる層を有し、そして該層の表面が窒素および／または二酸化炭素の雰囲気下でコロナ放電処理および／またはフレームプラズマ処理に付されているOPPフィルム、を挙げることができる。

【0069】上記(a)のOPPフィルムにおいて、OPPフィルムに施すコロナ放電処理は、処理時の雰囲気が窒素および／または炭酸ガス雰囲気下であることが必要であり、経済性を勘案すると窒素雰囲気であることが好ましい。

【0070】また、窒素および／または炭酸ガス雰囲気下での酸素濃度は、OPPフィルムと高分子ガスバリア層との接着性を勘案すると、5容量%以下であることが好ましく、3容量%以下であることがより好ましい。

【0071】電圧×電流／(電極幅×フィルム走行速度)(W・min/m²)によって算出されるコロナ放電処理密度は、5～100W・min/m²が好ましく、10～70W・min/m²がより好ましい。

【0072】すなわち、OPPフィルム表面に対する処理密度が5W・min/m²より低い場合は、接着性が低下するために好ましくなく、100W・min/m²より高い場合はOPPフィルム同士のブロッキングが発生し、またフィルムの幅方向に対して処理度の異なる処理ムラが発生するために好ましくない。

【0073】上記コロナ放電処理後のOPPフィルム処理面の濡れ指数は、40～55mN/mが好ましく、4*

$$\text{処理強度} = \frac{\text{バーナー出力(kcal/m} \cdot \text{min)} \times \text{処理に使用したバーナー長さ(m)}}{\text{フィルム幅(m)} \times \text{フィルム走行速度(m/min)}} \quad (1)$$

上記フレームプラズマ処理において、フレームの内炎の先端から被処理物であるOPPフィルム表面との距離は、処理レベルの安定性等を勘案すると、1～5mmが好ましく、1～3mmがより好ましい。

【0079】また、フレームプラズマ処理は、フィルムの片面に冷却ロールを接触させた状態で、該フィルムの反対面に、フィルムが走行状態でフレームプラズマを吹き付ける方法が一般的である。その際の冷却ロールの温度は、室温～60℃の範囲から適宜選択され、30～45℃が好ましい。

【0080】上記フレームプラズマ処理したOPPフィルム処理面における濡れ指数は、35～65mN/mが好ましく、40～60mN/mがより好ましく、45～60mN/mがさらに好ましい。

【0081】上記濡れ指数が35mN/mより小さい場

*5～50mN/mがより好ましい。濡れ指数が40mN/mより小さい場合は、接着性が低下するために好ましくなく、55mN/mより高い場合はOPPフィルム同士のブロッキングが発生し、またフィルムの幅方向に対して処理度の異なる処理ムラが発生するために好ましくない。該処理ムラは、コート時のコートムラや接着強度ムラの要因となるために好ましくない。

【0074】一方、上記(a)のOPPフィルムにおいて、フレームプラズマ処理とは、天然ガス、LPG、プロパンガス、ブタンガス等の可燃性ガスをバーナー等により燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを、OPPフィルムの表面に吹き付ける処理である。

【0075】このようなフレームプラズマ処理において、フレームプラズマによる処理強度は、処理されるOPPフィルムによって多少異なるが、好ましくは1～15kcal/m²の範囲から適宜選択され、2～10kcal/m²がより好ましい。

【0076】すなわち、処理強度が1kcal/m²より低い場合は、高分子ガスバリア層との接着性が低下するために好ましくなく、15kcal/m²より高い場合は、OPPフィルムが、熱収縮等によるシワの発生や、冷却不良が原因と考えられる端部が熱収縮により厚くなる現象(以下、耳立ち現象という)が発生しやすくなるために好ましくない。

【0077】上記処理強度は、単位時間(min)、単位バーナー長さ(m)当りのバーナー出力(kcal/m・min)により表される火炎のエネルギー、フィルム走行速度(m/min)、フィルム幅(m)、該フィルムの処理に使用したバーナー長さ(フィルム幅と同じ長さ)(m)から、下記式(1)により算出される。

【0078】

【化1】

合は、高分子ガスバリア層との接着性が低下するために好ましくなく、65mN/mより大きい場合は、フィルムの熱収縮によるシワが発生するためや、基材フィルム同士のブロッキングが発生するために好ましくない。

【0082】フレームプラズマ処理されたOPPフィルムの処理面の表面粗さ(Ra)は、接着性を勘案すると、0.5～100nmが好ましく、1～80nmがより好ましく、2～50nmがさらに好ましい。

【0083】上記コロナ放電処理とフレームプラズマ処理は、それぞれ単独でOPPフィルム表面を処理してもよいし、併用して処理してもよいが、処理の順序は、フレームプラズマ処理を最後に施すことが好ましい。

【0084】また、本発明で用いられるOPPフィルムの表面処理は、本発明の効果を損わない範囲で、上記処理以外の他の表面処理を併用してもよい。具体的には、

励起不活性ガスによるプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

【0085】前記(b)のOPPフィルムは、上記のコロナ放電処理および/またはフレームプラズマ処理を施されたOPPフィルムの処理面にアンカーコート層を積層したOPPフィルムであり、その上に形成される高分子ガスバリア層の接着強度が一層向上した、安定な積層フィルムを得ることができる。

【0086】上記アンカーコート層の形成に使用されるアンカーコート剤としては、公知のものが特に制限されず使用できる。例えば、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、ポリオレフィン系、アルキルチタネート系等のアンカーコート剤が挙げられる。これらの中で、本発明の効果を勘案すると、イソシアネート系、ポリウレタン系、ポリエステル系のアンカーコート剤が好ましく、イソシアネート化合物、ポリウレタンおよびウレタンプレポリマーの1種または2種以上の混合物および反応生成物、ポリエステル、ポリオールおよびポリエーテルの1種または2種以上とイソシアネートとの混合物および反応生成物、またはこれらの溶液または分散液であることがより好ましい。

【0087】上記フレームプラズマ処理した二軸延伸ポリプロピレンフィルムの該処理面にアンカーコート層を積層する積層方法としては、特に制限されないが、工業的な実施においては、上記アンカーコート剤のコート液をグラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キッスコート、ダイコート、メタリングバーコート、チャンバードクター併用グラビアコート等のコート法によって積層する方法が好ましい。

【0088】また、アンカーコート層の量としては、好ましくは、乾燥重量で0.01~5g/m²の範囲から適宜選択され、0.1~2g/m²がより好ましい。

【0089】前記(c)のOPPフィルムは、OPPフィルムの表面に酸変性ポリオレフィン層を形成した後、その表面を前記コロナ放電処理および/またはフレームプラズマ処理したOPPフィルムであり、その上に形成される高分子ガスバリア層の接着強度が一層向上した、安定な積層フィルムを得ることができる。

【0090】上記酸変性ポリオレフィン層を構成する樹脂としては、接着性等を勘案すると、総量で、不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位が0.01~15重量%、より好ましくは0.1~10重量%含んでいるものが好適である。また、酸変性ポリオレフィン樹脂は単独であっても、酸変性ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン樹脂との混合物であってもよい。

【0091】上記不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位が0.01重量%より少ない場合は、接着性が低下するために好ましくなく、10重量%より多い場合は透明性が低下するために好ましくない。

【0092】上記酸変性ポリオレフィン樹脂としては、下記に示す不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体を、共重合あるいはグラフト変性したポリオレフィンが好適であり、具体的には、不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体で変性された、酸変性ポリプロピレン、酸変性ポリエチレン、酸変性エチレン-プロピレン共重合体、酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、酸変性エチレン-ブテン共重合体、酸変性プロピレン-ブテン共重合体等が挙げられる。

【0093】その中でも、透明性、耐熱性等を勘案すると不飽和有機酸無水物、あるいは不飽和有機酸無水物およびその誘導体で変性された、酸変性ポリプロピレンが好ましい。

【0094】上記酸変性ポリオレフィン樹脂のMFRは、特に制限されないが、表面への極性基の移行、加工性等を勘案すると、0.1~150g/10minの範囲から適宜選択され、5~100g/10minが好ましい。

【0095】上記不飽和有機酸無水物としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の酸無水物が挙げられる。また、上記酸無水物とジオール、アミノアルコール、ジアミン等より得られる酸無水物誘導体を併用することもできる。上記ジオール、アミノアルコール、ジアミン等は特に制限されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、アミノエタノール、アミノブタノール等のアミノアルコール、エチレンジアミン、ジアミノブタン等のジアミン等が挙げられる。

【0096】本発明で用いられる酸変性ポリオレフィン層において、上記酸変性ポリオレフィン樹脂と混合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-α-オレフィン共重合体等のポリオレフィンが特に制限されず使用できるが、これらの中で、透明性、耐熱性等を勘案すると、ポリプロピレン単独重合体、エチレンに由来する単量体単位を0.1~15モル%含むエチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレンおよび1-ブテンに由来する単量体単位を1~15モル%含むエチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体が好ましい。

【0097】上記ポリオレフィン樹脂のMFRは、押出加工性等を勘案すると、0.1~20g/10minの範囲から適宜選択され、1~10g/minが好ましい。

【0098】上記酸変性ポリオレフィン層の厚み構成比は、特に制限されないが、接着性、加工性、コスト等を勘案すると、1~50%の範囲から適宜選択され、5~30%が好ましい。

【0099】また、前記(c)のOPPフィルムにおいて、上記酸変性ポリオレフィン層に対して実施されるコ

10

20

30

40

50

ロナ放電処理および／またはフレイム処理は、前記(a)の積層フィルムで詳述した条件下に、コロナ放電処理後における処理面の濡れ指数が、40～55 mN/m、好ましくは45～50 mN/mとなるように行うことが好ましい。

【0100】以上のような処理を施された処理面を有するOPPフィルムを用い、前記方法によって高分子ガスバリア層を形成することによってガスバリア性、耐久性に一層優れた本発明の積層フィルムを得ることができる。

【0101】本発明の積層フィルムは、さらに、高分子ガスバリア層の表面に任意の熱可塑性樹脂フィルムをさらに積層することにより、本発明の効果に加えて種々の機能を有する積層フィルムとすることができる。

【0102】上記した積層フィルムにおいて、さらに積層される熱可塑性樹脂フィルムの原料樹脂である熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12等のポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール等、およびこれらの共重合体が挙げられる。

【0103】また、本発明の積層フィルムは、上記ガスバリア機能に加えて、内容物が包装材料に付着することによって生じる、熱シール不良等の問題を防止する目的で、シール面となるフィルム面の表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下となるように積層フィルムの表面固有抵抗を調整することが好適である。

【0104】上記した積層フィルムの表面固有抵抗を調整する方法としては、公知の帯電防止方法により処理することにより達成できる。例えば、積層フィルム表面に帯電防止剤を塗布する方法、フィルムの原料樹脂中に帯電防止剤を配合する方法等が挙げられる。

【0105】上記帯電防止剤としては、公知の帯電防止剤の中で、樹脂との相溶性、熱安定性、物性、環境適合性、低コスト等を勘案して1種または2種以上を適宜選択して用いればよい。上記帯電防止剤を具体的に例示すると、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸エステル系帯電防止剤、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミン脂肪酸エステル等のアルキルアミン系帯電防止剤、ジエタノールアミンと脂肪酸よりなるアルキルジエタノールアミド系帯電防止剤、トリアルキルベンジ

ルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等のカチオン系帯電防止剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系帯電防止剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性イオン系帯電防止剤等が挙げられる。これらの中で、帯電防止性、ブロッキング等を勘案するとグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミドの1種または2種以上の帯電防止剤が好ましい。また、上記脂肪酸およびアルキルアミンのアルキル基の炭素数は、帯電防止性等を勘案すると6～22が好ましく、12～20がより好ましい。

【0106】上記表面固有抵抗を調整した積層フィルムにおいて、高分子ガスバリア層上に表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下である熱可塑性樹脂フィルムを積層する態様が好ましい。

【0107】具体的層構成としては、高分子ガスバリア層／表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下であるOPPフィルム、表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下である熱可塑性樹脂フィルム／高分子ガスバリア層／OPPフィルム、表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下であるOPPフィルム／高分子ガスバリア層／表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下である熱可塑性樹脂フィルム等が挙げられる。

【0108】また、上記の層構成において、食品包装における内容物の静電気による付着を防止することおよび袋包装用途に用いる場合には、表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下である熱可塑性樹脂フィルムがシーラントフィルムであることが好適である。

【0109】上記表面固有抵抗 $10^8 \Omega$ が1以下である熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、5～100 μm が好ましく、10～80 μm がより好ましい。

【0110】本発明の積層フィルムの用途は、特に制限されないが、ガスバリア（酸素バリア、窒素バリア、炭酸ガスバリア等）フィルム等の食品包装用フィルム、特に水物食品包装用、ボイル、レトルト殺菌処理包装用フィルムとして好適である。被包装物としては特に制限されないが、具体的には、漬物、惣菜、佃煮、こんにゃく、味噌、かまぼこ、ちくわ、水産加工品、ハンバーグ、ウインナー、ソーセージ、ハム、その他の畜肉加工品、チーズ、バター、切り餅、とろろ昆布、カレー、シチュー、バックごはん、等の食品が挙げられる。さらに、農業、医薬、肥料、精密材料等の、医療、電子、化学、機械等の産業包装用途に用いてもよい。

【0111】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0112】なお、以下の実施例および比較例における樹脂およびフィルム物性等については下記の方法により

行った。

【0113】(1) 原料樹脂のDSCによる主ピークの測定 約5~6mgの試料を秤量後、アルミバンに封入し、示差熱量計にて2.0ml/minの窒素気流中で室温から235℃まで昇温し、この温度で10分間保持し、次いで10℃/minで室温まで冷却する。この後、昇温速度10℃/minで得られる融解曲線より、主ピークを測定した。

【0114】(2) フィルムのDSCによる主ピークの測定 約5~6mgの試料を秤量後、アルミバンに封入

測定モード : 1H-完全デカップリング
パルス幅 : 7.0マイクロ秒(C45度)
パルス繰返し時間: 3秒
積算回数 : 10,000回
溶媒 : オルソクロロベンゼン/重ベンゼンの混合溶媒(90/10容量%)
試料濃度 : 120mg/2.5ml溶媒
測定温度 : 120℃

この場合、mmmmペンタッド分率は、¹³C-NMRスペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。また、メチル基領域のピークの帰属は、A.Zambelli et al[Macromolecules 13,267(1980)]に従って行った。

【0118】(5) 透明性(ヘイズ) JIS K6714に準拠して測定した。

【0119】(6) 熱収縮率 JIS C2318に準じ、MD方向およびTD方向の150℃における熱収縮率を測定した。

【0120】(7) 酸素バリア性 JIS K7126 B法に準じて、酸素透過率測定装置(moccon社製; OX-TRAN100)を用いて測定した。測定条件は、25℃、0%RH、80%RHおよび90%RHの雰囲気下で行った。

【0121】(8) 防湿性(水蒸気バリア性) JIS K7129 B法に準じて、透湿度測定装置(moccon社製; PERMATRAN-W TWIN)を用い、40℃、90%RHの雰囲気下で測定した。

【0122】(9) コート加工後のフィルム外観 幅30cmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、以下の条件でコートおよび乾燥硬化させた後のフィルム外観を下記の基準に従い評価した。(条件)

乾燥方法 : ガイドロールアーチ型熱風ジェットノズル吹付式

※

燃料 : 天然ガス(空気混合)
バーナー出力 : 328~853kcal/m・min
(バーナー幅1m、1min当りの燃焼カロリー)
フレーム内炎-フィルム表面間距離: 2mm
フィルム走行速度 : 100m/min
冷却ロール温度 : 38℃
有効処理幅 : 600mm

*し、示差熱量計にて2.0ml/minの窒素気流中、昇温速度10℃/minで室温から235℃まで昇温し、得られる融解曲線より、主ピークを測定した。

【0115】(3) MFR JIS K7210に準拠して測定した。

【0116】(4) ペンタッド分率(mmmm値)および共重合組成日本電子製のJNM-GSX-270(¹³C-核共鳴周波数67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

【0117】

※コート方式: コンマバーコーター方式

コート速度: 18m/min

乾燥炉長 : 6m

設定温度 : 100~140℃

乾燥時間 : 20秒

(フィルム外観評価)

◎: シワ、カールがほとんど見られない。

○: 少しのシワまたはカールが見られる。

×: かなりのシワまたはカールが見られる。

【0123】(10) コロナ放電処理

春日電機社製コロナ放電処理機を使用したテスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。空気雰囲気下のコロナ放電処理も、同様の処理機により行った。

導入気体 : 窒素または窒素/炭酸ガス

酸素濃度 : 5容量%以下

フィルム走行速度 : 100m/min

電極 : アルミ3型電極

電極-フィルム間距離 : 2.0mm

ジェネレータ : 春日電気社製 AGI-200

処理前ロール温度 : 65℃

有効処理幅 : 1,000mm

【0124】(11) フレームプラズマ処理

フリン・バーナー社(米)製フレームプラズマ処理テスト機を用い、以下の条件で表面処理を行った。

【0125】(12) ブロッキング

2枚の基材フィルム(12×12cm)の表面処理面と反対面を重ね合せ、全面に10kgの荷重をかけた状態で、50℃、湿度90%RHの雰囲気下24時間放置した。幅30mm、長さ40mmの重なり部分とチャックの掴みしろ(上下チャックにそれぞれフィルム1枚ずつ掴む)が残るようにサンプルを切り出し、引張試験機(引張速度:100mm/min、チャック間距離40mm)によりせん断剥離強度を測定し、下記の基準に従いブロッキング性を評価した。

評価 せん断剥離強度(g/cm²)

- ◎ : 10未満
○ : 10以上30未満
× : 30以上

【0126】(13) 表面粗さ(Ra)

デジタルインスツルメンツ社製、走査型プローブ顕微鏡(NanoScope IIIa)を用い、以下の条件で測定し、数回の平均値により中心線表面粗さを求めた。

モード : タッピングモードAFM
走査範囲 : 10μm×10μm
探針半径 : 5~10nm
探針材質 : 単結晶シリコン
走査速度 : 1.5Hz
カンチレバーの自由振幅: 1.5V
カンチレバーのセットポイント: 1.1~1.3V
カンチレバーの共振周波数: 300kHz

【0127】(14) 接着性

測定モード : 1H-完全デカップリング
パルス幅 : 7.0マイクロ秒(C45度)
パルス繰返し時間: 3秒
積算回数 : 10,000回
溶媒 : メタジクロルベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(90/10容量%)
試料濃度 : 120mg/2.5ml溶媒
測定温度 : 120℃

この場合、mmmmベンタッド分率は、¹³C-NMRスペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。また、メチル基領域のピークの帰属は、A.Zambelli et al[Macromolecules 13,267(1980)]に従って行った。

【0130】実施例1

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて280℃で加熱溶融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機によりシート温度151℃で4.4倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により158℃で10.5倍に横延伸した後、雰囲気温度175℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面にコロナ処理を施した。得られた二軸延伸フィルムの評価結果を表2に示した。次いで、テトラエトキシシラン30重量

* バークォーターにて二軸延伸ポリプロピレンフィルム表面に、乾燥時のコート層厚み約3μmとなるようにコート液をマニュアルコートし、乾燥させた。室温で1日以上放置後、得られた積層フィルムのコート面の中央部分を、Xカットテープ法(JIS K5400)に準じ、剥離の程度によって下記の基準に従い評価した。

- 5 : Xカット部の剥離無し
4 : Xカット部の1割未満が剥離
3 : Xカット部の1割以上、3割未満が剥離
2 : Xカット部の3割以上、5割未満が剥離
1 : Xカット部の5割以上、10割未満が剥離
0 : Xカット部の10割が剥離

【0128】(15) シール強度

積層フィルムのシーラント面同士を5×200mmのヒートシールバーを用い、150℃においてヒートシールした。ヒートシール圧力1kg/cm²、ヒートシール時間1.0秒の条件でシールした試料から15mm幅のサンプルを切り取り、引張試験機を用い、引張速度100mm/min、サンプル長40mm(チャック間)で引張強度を測定し、シール強度とした。結果は5サンプルの平均値とした。

【0129】(16) ベンタッド分率(mmmm値)および共重合組成

日本電子製のJNM-GSX-270(¹³C-核共鳴周波数67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

部、エタノール20重量部、2N塩酸1重量部、水4重量部を混合し、室温で1時間攪拌した。次いで、γ-グリシドキシトリメトキシシラン3重量部、ソアノール20L(日本合成化学社製エチレン-ビニルアルコール水/IPA溶液)40重量部、N,N-ジメチルベンジルアミン0.15重量部を加えて攪拌し、コート液Aとした。上記二軸延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ処理面に、上記コート液Aをバークォーターにより乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようにコートし、表3に示した条件で乾燥硬化した。得られた積層フィルムの評価結果を表3に示した。

【0131】実施例2、3および比較例1、2

表2に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、表3に示した条件で乾燥硬化させた以外は、実施例1と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。評価結果を表3に示した。

【0132】比較例3

コート剤としてソアノール20L単体を使用した以外

は、実施例1と同様の操作を行い、積層フィルムを得

*た。評価結果を表3に示した。

【0133】

【表1】

表1

樹脂	共重合組成 モル%	MFR g/10min	DSC ヒートアップ ℃	ベンゾト 分率	添加剤 アンチロッキング剤 重量部
A アビリン 単重合体	—	4	165	0.985	M; 0.05
B アビリン-イソ ブチレン共重合体	イソ; 0.2	3.2	163	0.973	M; 0.05
C アビリン-イソ ブチレン共重合体	イソ; 0.5	3.5	158	0.930	M; 0.05
D アビリン-イソ ブチレン共重合体	イソ; 4	7	138	—	M; 0.05

M: 球状メラミン樹脂粒子 (平均粒径1.5μm)

【0134】

※ ※ 【表2】

表2

種類	原料樹脂	DSCヒートアップ フィルム ℃	厚み μm	熱収縮率 MD/TD %	伸び %	加工処理面 濡れ指数 mN/m
a	A	175	20	2.5/2.0	2	40
b	B	168	20	3.5/2.3	2	42
c	C	163	20	6/8	3	42

【0135】

★ ★ 【表3】

表3

	基材 フィルム	乾燥硬化条件	酸素透過性 0%RH/80%RH cc/m ² ·day-atm	水蒸気透過性 g/m ² ·day-atm	外観
実施例1	a	141℃ 2分	2/3	3.8	○
実施例2	a	131℃ 2分	3/4	4.2	◎
実施例3	b	136℃ 2分	3/4	5	○
比較例1	c	95℃ 2分	5/15	5.5	○
比較例2	c	131℃ 2分	4/6	5.5	x
比較例3	a	141℃ 2分	3/15	4.4	○

【0136】実施例4

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて280℃で加熱熔融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機によりシート温度148℃で4.4倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により163℃で9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、フィルムの片面にフレイムプラズマ処理 (処理強度: 6.8 kcal/m²) を行い、20μmの表面処理基材フィルムを得た。得られた表面処理基材フィルムの評価結果を表4に示した。次いで、得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにより乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようにコートし、120℃で2分間乾燥硬化した。得られた積層フィルムの評価結果を表5に示した。

【0137】実施例5、6

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表5に示した。

【0138】実施例7

実施例4で得られた積層フィルムの複合ポリマー層面に、バーコーターを用いてアンカーコート剤 (東洋モートン社製TM329/CAT-8B 100重量部/100重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整) を、乾燥重量で2g/m²となるようにコートした後、80℃で乾燥させた。さらに、上記アンカーコート層上に40μmの無延伸LLDPEフィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。評価結果を表5に示した。

【0139】実施例8

40μmの無延伸LLDPEフィルムの代わりに、25μmのシーラントCPP (融点140℃、エチレン含量

3モル%、1-ブテン含量1モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム)を使用すること以外は、実施例7と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表5に示した。

【0140】実施例9

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例7と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表*

表4

表面処理 基材フィルム	樹脂	表面処理順(条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	ブレンディング	熱収縮率 MD/TD %	伸び %
d	A	F処理(8.8)	54	3.0	⊕	2.5/2.2	3
e	B	N処理(50)	48	3.0	○	3.3/2.3	3
f	A	F処理(7.3)	62	3.3	⊕	2.8/3.0	3
g	A	C処理(10)	40	4.2	○	3.0/3.0	3
h	B	C処理(25)	47	4.8	x	3.4/3.3	3

C処理: 空気雰囲気下コロナ放電処理()内 処理密度 $w \cdot \min / m^2$

N処理: 窒素雰囲気下コロナ放電処理()内 処理密度 $w \cdot \min / m^2$

F処理: フレームプラズマ処理()内 処理強度 $kaal / m^2$

【0143】

【表5】

表5

	表面処理 基材 フィルム	接着性	酸素バリア性 80%RH cc/m ² ·day·atm	ヒートシール 強度 kg/15mm
実施例4	d	4	3	—
実施例5	e	4	3	—
実施例6	f	3	3	—
実施例7	d	4	3	3.8
実施例8	d	4	3	2.6
実施例9	g	1	4	2.0
実施例10	g	1	4	1.5

【0144】実施例11

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて280℃で加熱熔融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により4.4倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、フィルムの片面にフレーム

*5に示した。

【0141】実施例10

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例8と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表5に示した。

【0142】

【表4】

20 り乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようにコートし、120℃で2分間乾燥硬化した。得られた積層フィルムの評価結果を表6に示した。

【0145】実施例12、13

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例11と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0146】実施例14

アンカーコート剤として、東洋モートン社製AD335A/CAT-10 100重量部/6重量部を、MEK/トルエン1重量部/1重量部の混合溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整したものを使用する以外は、実施例11と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0147】実施例15、16

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例11と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0148】実施例17

実施例11と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター3号機を用い、アンカーコート剤(東洋モートン社製TM329/CAT-8B 100重量部/100重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整)を、乾燥重量で1g/m²となるように積層した。次いで、実施例1で得られたコート液Aを、乾燥後のコート層厚みが3μmとなるようグラビアコートした。さらに、上記アンカーコート剤を乾燥重量が2g/m²となるように積層し、その上に40μmの無延伸LDPEフィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0149】実施例18

40 μ mの無延伸LLDPEフィルムの代わりに、20 μ mのシーラントCPP（融点140℃、エチレン含量3モル%、1-ブテン含量1モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム）を使用すること以外は、実施例17と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0150】実施例19

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例17と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0151】実施例20

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例18と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表6に示した。

【0152】実施例21

実施例11と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター3号機を用い、アンカーコート剤（東洋モートン社製AD335A/CAT-10 100重量部/6重量部を、MEK/トルエン1重量部/1重量部の混合溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整）を、乾燥重量で1g/m²となるように積層した。次いで、実施例1で得られたコート液Aを、乾燥後のコート層厚みが3 μ mとなるようグラビアコートした。さらに、アンカコート剤（東洋モートン社製TM329/CAT-8B 100重量部/100重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整）を乾燥重量が2g/m²となるように積層し、その上に40 μ mの無延伸LLDPEフィルムをドライラミネートして、積層フィルムを得た。結果を表6に示した。

【0153】実施例22

40 μ mの無延伸LLDPEフィルムの代わりに、20 μ mのシーラントCPP（融点140℃、エチレン含量3モル%、1-ブテン含量1モル%のプロピレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム）を使用すること以外は、実施例21と同様にして積層フィルムを得た。結果を表6に示した。

【0154】実施例23

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例21と同様にして積層フィルムを得、評価した。結果を表6に示した。

【0155】実施例24

表4に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例22と同様にして積層フィルムを得、評価した。結果を表6に示した。

【0156】

【表6】

表6

実施例	表面処理 基材 フィルム	接着性	酸素バリア性 80%RH cc/m ² ·day·atm	ヒートシート 強度 kg/15mm
実施例11	d	4	—	—
実施例12	e	5	—	—
実施例13	f	3	—	—
実施例14	d	4	—	—
実施例15	g	2	—	—
実施例16	h	3	—	—
実施例17	d	4	2	3.5
実施例18	d	4	3	2.5
実施例19	g	2	3	2.8
実施例20	g	1	4	2.0
実施例21	d	4	2	3.3
実施例22	d	4	3	2.4
実施例23	g	2	3	2.4
実施例24	g	1	4	1.8

【0157】実施例25

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて280℃で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により4.4倍に縦延伸し、一軸延伸シートを得た。酸変性ポリオレフィン層として、表1に示す樹脂Dとユーメックス1001（三洋化成工業社製無水マレイン酸変性ポリプロピレン：不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位0.5wt%）との混合樹脂（D/ユーメックス1001=80/20（wt%/wt%））を、Tダイ押出機により、230℃で加熱溶融下シート状に押し出してチルロール上にて、前記一軸延伸シートに貼り合せて二層シートを得、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、酸変性ポリオレフィン層側表面にフレイムプラズマ処理（処理強度：6.5kcal/m²）を行い、表7に記載の20 μ mの表面処理基材フィルムiを得た。得られたフィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが3 μ mとなるようにコートし、120℃で2分間乾燥させて積層フィルムを得た。各種評価結果を表8に示した。

【0158】実施例26～28

表1に示す樹脂および表7に示す表面処理基材フィルムを使用した以外は、実施例25と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表8に示した。

【0159】実施例29

表1に示す樹脂Aを、Tダイ押出機を用いて、280℃で加熱溶融下シート状に押し出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により4.4倍に縦延伸し一軸延伸シートを得た。表1に示す樹脂DとタフマーXR110T（三井化学社製プロピレン-ブテン-1共重

合体)との混合樹脂(D/XR110T=80/20 (wt%/wt%))をTダイ押出機により、230℃で加熱溶融下シート状に押出してチルロール上に、前記一軸延伸シートに貼り合せて二層シートを得、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理(処理密度; $48 \text{ w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$)を施し、さらにフレームプラズマ処理(処理強度; $6 \text{ kcal}/\text{m}^2$)を行い、表7に記載の20 μm の表面処理基材フィルム1を得た。得られたフィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが3 μm となるようにコートし、120℃で2分間乾燥させて、積層フィルムを得た。各種評価結果を表8に示した。

【0160】実施例30

表1に示す樹脂B、表1に示す樹脂Dとユーメックス1010(三洋化成工業社製無水マレイン酸変性ポリプロピレン・不飽和有機酸無水物に由来する単量体単位1.0重量%)との混合樹脂(D/ユーメックス1010=80/20 (wt%/wt%))を多層Tダイ押出機を用いて、280℃で加熱溶融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により5倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168℃で10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理(処理密度; $50 \text{ w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$)

表7

表面処理 基材 フィルム	樹脂 層構成 μm	表面処理順(条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	アタキング	熱収縮率 MD/TD %	ΔT %
i	A/D1 18/2	F処理(6.5)	5.4	2.3	◎	3.5/4.0	4
j	B/D1 18/2	①N処理(48) ②F処理(7)	4.8 6.1	2.7	○	3.8/4.4	4
k	A/D1 18/2	F処理(5.8)	4.1	2.5	◎	3.2/3.5	4
l	A/D2 18/2	①N処理(48) ②F処理(6)	4.8 5.9	3.0	◎	4.5/4.8	4
m	D1/B/D1 2/18/2	N処理(50)	5.2	3.7	○	4.5/4.3	4
n	B/D1 18/2	C処理(23)	4.7	5.0	×	4.2/4.8	3

D1: D + ユーメックス

D2: D + タフマーXR110T

C処理: 空気雰囲気下コロナ放電処理()内 処理密度 $\text{w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

N処理: 窒素雰囲気下コロナ放電処理()内 処理密度 $\text{w} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

F処理: フレームプラズマ処理()内 処理強度 kcal/m^2

【0164】

【表8】

* min/m^2)を行い、表7に記載の20 μm の表面処理基材フィルムmを得た。得られたフィルムの表面処理面に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターにて乾燥後のコート層厚みが3 μm となるようにコートし、120℃で2分間乾燥させて、積層フィルムを得た。各種評価結果を表8に示した。

【0161】実施例31

実施例30と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムmの表面処理面に、井上金属工業社製テストコーター3号機を用い、実施例1で得られたコート液Aを乾燥後のコート層厚みが3 μm となるようグラビアコートした。さらに、アンカーコート剤を乾燥重量(東洋モートン社製TM329/CAT-8B 100重量部/100重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整)が2 g/m^2 となるように積層し、その上に40 μm の無延伸LLDPEフィルムをドライラミネートして積層フィルムを得た。評価結果を表8に示した。

【0162】実施例32

40 μm の無延伸LLDPEフィルムの代わりに、25 μm のシーラントCPP(融点140℃、エチレン含量3モル%、1-ブテン含量1モル%のポリブレン-エチレン-1-ブテン三元ランダム共重合体フィルム)を使用し、実施例25と同様な方法で得られた表面処理基材フィルムiを使用すること以外は、実施例31と同様にして積層フィルムを得た。評価結果を表8に示した。

【0163】

【表7】

表8

実施例	表面処理 フィルム	接着性	酸素バリア性 80%RH cc/m ² ·day·atm	ヒートシール 強度 kg/15mm
実施例25	i	5	3	—
実施例26	j	5	3	—
実施例27	k	5	3	—
実施例28	n	3	4	—
実施例29	l	5	3	—
実施例30	m	5	3	—
実施例31	m	5	3	3.8
実施例32	i	5	3	3.0

【0165】実施例33

表9、表10に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルム(X層)の表面処理面に、アンカーコート剤(東洋モートン社製TM329/CAT-8B 100重量部/100重量部を、酢酸エチル溶剤にて、不揮発分が10重量%となるよう調整)をバーコーターにより乾燥重量が2g/m²となるようにコートし、90℃で5分間乾燥させた後、該アンカーコート面上に、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターによりコートし、120℃で5分間乾燥硬化させた(Y層)。該硬化面上に、さらに、上記と同様に同じアンカーコート剤を用いて、表9、表11に示した熱可塑性樹脂フィルム(Z層)をド*

表9

種類	樹脂	共重合組成 モル%	MFR g/10min	DSC ピーク ℃	ベンゾ 分率
E	ポリプロピレン	—	4	165	0.980
F	エチレン-プロピレン ランダム共重合体	エチレン:4	8	140	—
G	低密度ポリエチレン	1-ブテン:7	2 (190℃)	120	—

【0170】

※ ※【表10】

表10

表面処理 基材フィルム	樹脂	表面処理条件(条件)	濡れ指数 mN/m	表面粗さ (Ra) nm	プロシヤ プロシヤ	熱収縮率 MD/TD %	ΔX %
o	E	N処理(50)	4.7	3.0	◎	2.8/3.5	3

N処理:窒素雰囲気下コロナ放電処理()内 処理密度 w·min/m²

【0171】

★ ★【表11】

表11

種類	原料樹脂	フィルム厚み μm	ΔX %	表面処理面 濡れ指数 mN/m
p:無延伸フィルム	F	30	3.5	40
q:無延伸フィルム	G	50	4	42

【0172】

【表12】

*ライラミネートし、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムの評価結果を表12に示した。

【0166】実施例34

表9～表11に示した二軸延伸ポリプロピレンフィルム、熱可塑性樹脂フィルムを使用すること以外は、実施例33と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。評価結果を表12に示した。

【0167】比較例4

コート剤としてソアノール20L単体を使用した以外は、実施例33と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。評価結果を表11に示した。

【0168】比較例5

モンモリロナイト(クニミネ工業社製クニピアF)をイオン交換水に1wt%となるように、超音波分散させた(B液)。ポリビニルアルコール(日本合成化学社製ゴーセノールNL05)をイオン交換水に1wt%となるように加熱溶解させた(C液)。B液およびC液を等量混合し、コート液とした。上記コート液を使用すること以外は、実施例33と同様の操作を行い、積層フィルムを得た。評価結果を表11に示した。

【0169】

【表9】

表12

	樹脂層 X層/Z層	Y層厚み dry μm	酸素バ ¹ 7性 0%RH/90%RH cc/m ² ·day·atm	水蒸気バ ¹ 7性 g/m ² ·day·atm
実施例33	o/p	2	2.5/9	3.0
実施例34	o/q	2	2.5/8	2.4
比較例4	o/p	2	4/25	3.7
比較例5	o/p	1	1/20	2.7

【0173】上記したように、本発明の積層フィルムは、優れた高湿度下での酸素バリア性と防湿性を示す。一方、比較例4のように、水溶性高分子のみを用いた場合、および、比較例5のように層状無機化合物を含む樹脂を用いた場合では、十分な高湿度下での酸素バリア性と防湿性とを兼ね備えることができない。

【0174】実施例35

帯電防止剤としてミリスチン酸ジエタノールアミド0.5重量%含んだポリプロピレン (MFR; 4g/10min, 融点; 165°C, ベンタッド分率; 0.980) を原料としTダイ押出機を用いて280°Cで加熱溶融下シート状に押出し、チルロール上で冷却固化した後、加熱ロール延伸機により4.4倍に縦延伸し、続いてテンター横延伸機により9.5倍に横延伸した後、雰囲気温度168°Cで10秒間熱処理しながら、TD方向に8%の弛緩処理を行い、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。その後、フィルムの片面に窒素雰囲気下コロナ放電処理 (処理密度; 50w·min/m²) を行い、熱収縮率MD/TD; 3.2%/4.2%、濡れ指数; 48mN/m、20 μm の表面処理基材フィルムを得た。該表面処理基材フィルムの処理面にバーコーターで乾燥膜厚が1 μm となるようにアンカーコート剤 (東洋モートン社製; 主剤AD335AE 100重量部/硬化剤CAT-10 10重量部) をコートした後、実施例1で得られたコート液Aをバーコーターで乾燥後のコート層厚みが3 μm となるようコートした。該コート面上にさらに、上記と同様のアンカーコート処理を施した後、*

*帯電防止剤としてミリスチン酸ジエタノールアミド0.3重量%含んだランダムポリプロピレン (MFR; 7g/10min, 融点; 140°C, エチレン含量2wt%) を原料とした、50 μm の両面コロナ処理 (濡れ指数; 40mN/m (強処理) および37mN/m (弱処理)) 無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートし、積層フィルムを得た。評価結果を表13に示した。また、上記積層フィルムを無延伸ポリプロピレンフィルム側が内側となるようにして包装体を作成し、削り節を入れたが、内装面への付着はなかった。

【0175】

表13

	フィルム厚み μm	酸素透過度 0%RH/90%RH	表面固有抵抗 log Ω
実施例35	75	1/5	10.8

【0176】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、特定の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを基材フィルムとし、該基材フィルムの少なくとも片面に、特定の組成物がゾルゲル法により重縮合して得られた複合ポリマー層を積層することにより、酸素バリア性や酸素バリア性の湿度依存性が良好であることのみならず、コート加工やシーラントラミネート後の熱シール加工後の外観・仕上がりに関しても優れた積層フィルムである。従って、本発明の積層フィルムは、ガスバリアフィルムとして好適であるだけでなく、広く食品包装用フィルムとして有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 08 J 7/00

3 0 3

C 08 J 7/00

3 0 3

7/04

C E S

7/04

C E S P

C 08 K 5/05

C 08 K 5/05

C 08 L 23/12

C 08 L 23/12

29/04

29/04

A